

CORROSION PREVENTIVE METALLIC PRODUCT

Publication number: JP61182940

Publication date: 1986-08-15

Inventor: SHIODA TOSHIAKI; NISHIHARA MINORU; WAKANO SHIGERU; OGUSHI MASUHITO; ISHIDA HIDEAKI; OTSUKA HIROSHI

Applicant: SUMITOMO METAL IND; CHISSO CORP

Classification:

- international: B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; B32B15/092;
B32B15/095; B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08; (IPC1-7): B05D7/14; B05D7/24; B32B15/08

- European:

Application number: JP19850023453 19850212

Priority number(s): JP19850023453 19850212

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP61182940

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

【物件名】

刊行物5

【添付書類】



刊行物 5

④日本特許庁(JP)

⑤特許公開

⑥公開特許公報(A) 昭61-182940

⑦Int.Cl.	識別記号	序内整理番号	⑧公開 昭和61年(1986)8月15日
日 32 B 15/08		2121-4F	
/ B 05 D 7/14		7048-4F	
7/24		7048-4F	審査請求 未請求 明細の数 1 (全6頁)

⑨発明の名称 防食金属製品

⑩特許 昭60-23453

⑪出願 昭60(1985)2月12日

⑫発明者 塩田 俊男 尼崎市西洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内
 ⑬発明者 西京 実 尼崎市西洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内
 ⑭発明者 若野 茂 尼崎市西洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式会社中央技術研究所内
 ⑮発明者 大串 益人 横浜市金沢区乙船町10番1号
 ⑯出願人 住友金属工業株式会社 大阪市北区北浜5丁目15番地
 ⑰出願人 チソツ株式会社 大阪市北区中之島3丁目5番32号
 ⑱代理人 弁理士 広瀬 草一

最終頁に誤く

明細書

1. 発明の名称

防食金属製品

2.特許請求の範囲

(1) 同アミノ基含有アルコキシシリコンもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、

同脂肪不飽和結合含有アルコキシシリコンもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを併用して反応させあるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシリコンもしくはその部分加水分解物と、過酸エチルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

ならびに

同アミノ基含有アルコキシシリコンもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物とを併用して反応させあるいは反応させずして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪族不飽和結合含有アルコキシシリコンもしくはその部分加水分解物と、過酸エチルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応混合物、または該

反応混合物の共部分加水分解物を塗膜成分とする塗布液、
 から成る露より選ばれる塗布液の塗布、烘乾により形成された硬化皮膜を表面に有することを特徴とする金属製品。

(2) 硬化皮膜の下層として下地処理のクロメート皮膜をさらに有する特許請求の範囲第1項記載の金属製品。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、表面に過酸樹脂系の防食保護皮膜を形成した金属製品に関する。

(従来の技術)

従来、金属製品、たとえば、めっき鋼板の防錆処理および塗装下地処理としては、クロメート処理が一般的である。しかし、その性質は、いわゆる三価鉄錆抑制能のものでない。

近年、鋼板などの耐候性を向上させるための新しい防錆保護皮膜が多数開発されている。たとえば、特公昭54-34408号、特公昭54-77535号、

特開昭61-182940(2)

同55-62971号、同57-105344号などに、コロイドシリカと水溶性または水分解性の有機樹脂とから成る有機・無機複合皮膜が記載されている。

しかし、上記皮膜はいずれも、有機樹脂が吸水性であるため、十分な耐食性を有しているとは言い難い。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、当該製品の防錆効果、燃焼下地処理として優れた耐水性、耐火性を有する新規な防錆複合皮膜を有する金属製品を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、特に耐応性の高いアルコキシラン含有量有り、具体的には、D4アミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、または脂肪族不飽和結合含有アルコキシランと過酸エチルとの混合物、のいずれかを塗覆成分とする布基板を金属製品の表面に塗布したのち、温度を加熱硬化することにより得た硬化皮膜が、上記目的の達成を可能

反応生成物の共部分析水分解物を塗覆成分とする塗布液。

から成る群より選ばれるも塗布液の塗布、旋付により形成された硬化皮膜を表面に有することを得能とする金属製品である。

本発明の上記によると、金属製品は、上記硬化皮膜のほかに、さらに下述層としてクロメート皮膜を有している。

(作用)

本発明において使用するアミノ基含有アルコキシランとしては、分子内に活性水素を有するアミン、すなわち一級または二級アミンの構造と、加水分解性シリコンの種類の両方を有するものであればよく、特に特定の化合物には制限されない。重合生成され、容易に入手できる実用的なものの代表例としては、3-アミノプロピルトリエトキシシリコンが挙げられる。別の例として、3-(アミノエチル)アミノプロピルトリメチキシランがある。

このアルコキシランは、シリカカップリング

にすること、上記のa)とb)の両者を使用するとさるにより良い塗覆性が得られることを見出し、本発明を完成させた。

ここに、本発明は、

D4アミノ基含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物、もしくはこの反応生成物の部分加水分解物を塗覆成分とする塗布液。

脂肪族不飽和結合含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と、过酸エチルもしくはその部分加水分解物との混合物、またはほ混合物の共部分析水分解物を塗覆成分とする塗布液、

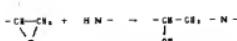
ならびに

D4アミノ基含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と脂肪族不饱和結合含有エポキシ化合物とを用いた組合せあるいは混ざさせてして、これらもしくはその部分加水分解物と、脂肪族不饱和結合含有アルコキシランもしくはその部分加水分解物と、过酸エチルもしくはその部分加水分解物とを混合してなる反応生成物、またはほ

剤の使用にあたって通常行われる如く、予め部分的に加水分解したもの、すなわち一部脱水縮合によりオリゴマーの状態にした部分加水分解物を用いることもできる。

一方、このアルコキシランと反応させる脂肪族不饱和結合含有エポキシ化合物としては、ビニル基、ビニリデン基、アクリロキシ基、またはノタクリロキシ基のような脂肪族不饱和結合含有エポキシ基と同一分子内に有する化合物であれば、本発明の目的を達することは可能である。代表例として、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどを挙げることができる。

本発明によると、上記のアミノ基含有アルコキシランと脂肪族不饱和結合含有エポキシ化合物とを用いた組合せ、塗布液を構成する。この反応により、次式に示すエポキシ開環反応によって、脂肪族不饱和結合、ヒドロキシ基、アミノ基（またはイミノ基）、およびアルコキシ基といった官能基を同一分子内に含む化合物が生成する。



したがって、この反応生成物を含む壁布液を塗布後、加湿固化させると、これらの反応性に富むさまざまな官能基の両端に疎結合によって、遮蔽性、吸水性、高硬度、耐水性、防潮性等の本発明の優化性能に特有のすぐれた特性が發揮される。この反応生成物を一部加水分解した部分加水分解物も塗膜成分として同様に有効に機能する。

上記両成分の反応による壁布液の調製にあたっては、反応圧の許す、反応剤の量と、温度低下による融点の容易さ、操作変化に対する安定性向上などの面から、異性および目的反応物の両方を溶解することのできる有機溶媒を使用することが推奨される。アミノ基含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物は、反応性が非常に高いので、たとえば、適度な加温下に一方の反応成分を滴下するといった方法で導入や硬化を達成させることができる。

本発明の第2の技術によると、上記のアミノ基

からエステルの部分加水分解物が挙げられる。これらのいずれも使用できるが、代表例としてはテトラエトキシランが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシランと脂肪族エステルとの混合物から成る塗布液は、使用に際して、液体を容器かつ均一にするために予め厚先有機溶媒で希釈することが望ましいが、もちろん市販の薄膜の存在で両者を混ぜることも可能であり、何ら問題はない。また、この両成分のいずれか一方もしくは両方に部分加水分解物を使用することでき、あるいは両成分を混合後は一部加水分解することにより共部分加水分解物としてもよい。この第2の技術の壁布液も、最初に述べた壁布液と同様に、塗膜成分に反応性に富む官能基が分散存在するために、両者の疎結合が可能であり、同様にすぐれた優化性能の发挥を実現することができる。

以上のようにして製造された2種類の壁布液、すなわちアルコキシラン含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物

特開昭61-182940 (3)

含有アルコキシランと脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物との反応生成物を含む壁布液から形成した優化表面と同様のすぐれた優化性能が、脂肪族不飽和結合含有アルコキシランと脂肪族エステルとの混合物を含む壁布液からも得ることができます。

この第3の技術の場合に使用する脂肪族不飽和結合含有アルコキシランとしては、同一分子中に前述したような脂肪族不飽和結合と加水分解性のシラン構造を有するものであれば、特に限定されるものではないが、容易に入力できる実用的なものとしては、市販のシランカップリング剤があり、またこれらの部分加水分解物も使用可能である。その代表例としては、ジメタクリロキシラピルトリメトキシラン、ビニルトリメトキシランなどが挙げられる。

この脂肪族不飽和結合含有アルコキシランに混合する脂肪族エステルとしては、モノアルキルトリアルコキシラン、フェニルトリアルコキシラン、およびチラルアルコキシラン、またはこ

そ塗膜成分とする塗布液と、油酸誘導不飽和結合含有シランと脂肪族エステルとの混合物を塗膜成分とする壁布液の両者を混合して使用することも可能であり、むしろ両方ともを混合使用することによって、壁膜の耐アルカリ性などの性能を向上させることができる。

なお、かかる固と固の2種類の壁布液の混合物を調製するにあたっては、上に述べたようにして壁布液側と側とをそれぞれ別に調製した後に混合する方法だけでなく、各組の成分を順序で混用できる。たとえば、脂肪族不飽和結合含有アルコキシラン、脂肪族エステルおよびアミノ基含有アルコキシランが存在する系に脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物を滴下するか、もしくは脂肪族不飽和結合含有アルコキシラン、脂肪族エステルおよび脂肪族不飽和結合含有エポキシ化合物が存在する系にアミノ基含有アルコキシランを滴下する方法も採用しうる。すなわち、この両成分を含む両側の場合には、アミノ基含有アルコキシランと不飽和エポキシ化合物とをモチアミド

せておく必要はなく、4成分の混合系に複合物を反応させて不溶はない。いずれの方針を採用するにしても、アミノ基含有アルコキシランと脂肪族不饱和結合含有エポキシン化合物との反応させる条件および使用する複数の複数は、既に述べたとおりである。

本発明において使用するアルコキシランなどの各成分は、いずれも単独でも堅膜形成能があるため、それらの使用割合は広範囲に変動させることができると判断される。

以上のようにして調製された本発明で使用する複合系は、いずれの場合も、液体および油熱硬化される過程において、加水分解性のシラン部分が空気中の水分などにより加水分解および脱水結合することにより、ポリシロキサンに変化して複数の構成成分となるのである。ただし、この混合反応をより確実に生成させるために、各加水分解性原料、すなわち、アミノ基含有アルコキシラン、脂肪族不饱和結合含有アルコキシラン、あるいは塩酸エスカルの少なくとも1種を予め部分

ウムなどの混合剤を含めきり糊剤、アルミニウム粉末、アルミニウム、あるいはこれらのめっきを多量にした複合めっき糊剤、さらにはアルミニウム、ステンレス、鋼、黄銅などの金属製品に本発明の硬化液を塗りこなすことができる。

金属製品への本発明による塗布液の塗布は、横幅、ローラークート、マフレー塗布などの慣用法により実施できる。塗膜の付着量は、十分な耐久性を得るには 0.1g/m²以上とするのが好ましい。塗膜は、常温により焼付けて、加熱硬化させる。加熱温度は一層に 150~350 °C、加熱時間は30秒~60分程度である。

硬度の耐久性を求める場合には、金属製品の裏面に下地としてクロメート処理を施し、その上に上記塗布液を塗布する。クロメート処理は通常の反応型もしくは塗布型クロメートを適用する。

次に、実施例により本発明を例示する。実施例において、糊がびりぬけ、特に指定がない限り重複糊および重複糊である。

実施例

特開昭61-182340 (4)

加水分解して用いるか、あるいは部分を混合後と共に部分加水分解した後で塗布することが好ましい。

この部分加水分解に施設を用いることができる。使用しうる施設としては、防錆性への影響を考慮してアルカリ性のものが好ましいが、酸性のものも使用できる。部分加水分解あるいは部分共加水分解は、少額の水および好ましくは施設を作用させてながら適度の加速度下に徐々に進行させることができる。

本発明で用いる塗布液には、さらに硬化促進剤、脂肪族不饱和結合含有アルコキシランを抑制するための量を抑制剤などの添加剤を添加することもできる。また、加工性などを改善するために、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエチル樹脂、ケラチン樹脂などの有機樹脂、防腐剤、無機光触媒、潤滑剤などを添加することもできる。

本発明は、防錆層が塗れる各種の金属製品に適用できる。たとえば、重めつき鋼板、あるいは重めつき放、重めつきニッケル、亜鉛-アルミニ

塗布液A

イソアプロピルアルコール (IPA) 80部に 3-アミノプロピルトリエトキシラン (APS-E と略称) 10部を溶解し、供られた溶液にグリシジルメタクリレート (GMA と略称) 10部を80°Cで3時間かけて溶下して反応させ、さらに所定温度で1時間熟成を行い、塗布液Aを得た。

塗布液B

3-アクリロキシプロピルトリメトキシラン (APM-3 と略称) 15部、ナトラエトオキシシラン (SES-25 と略称) 5 部、および IPA 40部を混合し、この混合液に29%アンモニア水 0.05 部、水 5 部および IPA 35部からなる混合液を80°Cで5時間かけて溶下し、さらに所定温度で3時間熟成を行い、塗布液Bを得た。

塗布液C

IPA 95 部、水 1 部、KOPS-H 3 部、GMA 10 部、およびエチルシリケートの部分加水分解物 (ES-4 0 と略称) 1 部を混合し、これに IPA-E 10部を60°Cで5時間かけて溶下し、所定温度で3時間熟成し

特開昭61-182940 (B)

第 1 表

て、世界最高を達した。

塗布液 D

3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン (TMPS-N と略称) 7 部を IPA 80 部に溶解し、この液体を E41 13 部を 80℃で 3 時間かけて攪拌して反応させ、さらに同温度で 1 時間熟成して、アミノエチル化化合物を得た。これと別に、ビニルトリメトキシシラン (VTS-N と略称) 3 部、E5-40 1 部および IPA 10 部を混合し、この混合物に、水 1 部、0.05% EC1 液液 (酢酸および IPA 5 部からなる混合液を 50 比で) 3 時間かけて滴下し、さらに同温度で 3 時間反応させて熟成を行った。この液と、上で得たアミノシラン全有機を混ぜて、塗布液 D を得た。

以上の塗布液 A～D の組成を次の第 1 表にまとめて示す (カッコ内の数字は重量比)。

塗布液 A B C D

アミノシラン APS-E (10) APS-E (10) APS-N (13)

ビニルエポキシ G8A (10) G8A (10) G8A (13)

ビニルシラン HDP3-N (15) HDP3-N (15) VTS-N (3)

硅油エステル E5-28 (5) E5-40 (1) E5-40 (3)

溶 剤 IPA (IPA 水 (80) (75.5) (95)

溶 剤 IPA (IPA 水 (80) (75.5) (95)

次に、厚さ 0.5 mm の電気歪測定用基板および聚丙二ニカル合金電極めっき基板 (めっき材面積はいずれも片面 20 g/m²)、ならびに同じ厚さのアルミニウム板を被覆した後、前記塗布液を此電極面積が 1 g/㎡になるように接着液滴し、250 °C のオーブン中で 10 分間焼付けて、皮膜を硬化させた。

クロメート処理を施す場合には、上記塗布液を塗布する前に、クロメート処理液 (関西ペイント製、アコノット C) を、クロム付着量が約 100 g/m² になるように塗布し、150 °C のオーブンで 10

第 2 表

分間の焼付を行って、クロメート皮膜を形成した。

得られた各試験片を耐水試験 (淡水噴霧試験) および耐アルカリ性試験に付して、本発明により形成した硬化皮膜の性能を調べた。淡水噴霧試験は、100 時間、さらに場合により 400 時間行った。耐アルカリ性試験は、pH 13 の 8% 硫酸液に試験片を浸して 3 分間後して評価した。

比較のために、同条件でクロメート皮膜のみを形成したものの、およびエチルシリケート (E5-40) の硬化剤を形成した試験片についても同様に試験した。

結果を次の第 2 表に示す。第 2 表から明らかなように、本発明による試験片は、耐水性および耐アルカリ性のいずれもが非常に良好であった。

試験番号	組成	下限時間	露空時間	耐水噴霧試験		耐水性評定 結果
				80 ℃ 400 h	80 ℃ 400 h	
A(試験片)	シリカゲル	—	A	50%	50%	— 中
* 1 *	*	—	B	× 50%	—	良
* 2 *	*	—	C	× 50%	—	良
* 3 *	*	—	D	× 10%	—	良
* 4 *	*	—	E	—	—	良
* 5 *	*	クロメート	F	× 0%	80% 50%	良
* 6 硫酸 pH 13 8% 80 ℃	*	—	G	× 0%	—	良
* 7 *	*	—	H	× 0%	—	良
* 8 アルミニウム	*	—	I	× 0%	80% 10%	良
比較例 I	シリカゲル	クロメート	—	80% 10%	—	—
* 9 *	*	—	J	× 70%	—	良

* 評定の仕様： 良： 腐食無なし、 中： 腐食一部認め、 実： 腐食かなり認め

特開昭61-182940(6) 1

(発明の概要)

本発明にかかる硬化皮革を有する金属製品は、そのままでも良好な耐食性を示すので、一般的の鉄等金属製品として有用である。また、この硬化皮革は電着塗装等他の塗装膜との密着性がよいので、塗装下地、特に電着塗装の下地としても好適である。塗装の場合には、アルカリ性脱脂処理されてから塗装されることが多いが、本発明により形成される硬化皮革は耐アルカリ性も非常に優れているので、アルカリ脱脂時に被覆が損傷しにくいという利点もある。さらに、硬化皮革と金属製品との密着性が特にすぐれていて、加工を受けても皮膜剥離が起こりにくく、十分な性能を発揮するほか、耐油性などの耐汚染性にも優れている。

出願人 住友金属工業株式会社

チッソ株式会社

代理人 弁理士 庄 勉 幸一

第1頁の続き

②発明者 石田 英男 横浜市港南区大久保2丁目30番7号

③発明者 大塚 博 横浜市港南区野庭町670番地

Publication Number: JP 61-182940

Publication Date: August 15, 1986

Inventors: SHIOTA Toshiaki; NISHIHARA Minoru; WAKANO Shigeru;
OGUSHI Masuhito; ISHIDA Hideaki; OTSUKA Hiroshi

5 Applicants: SUMITOMO METAL INDUSTRIES LTD.
CHISSO CORPORATION

10 A metal product having, on a surface thereof, a cured
coating film formed by application and baking of a coating
liquid selected from the group consisting of
(a) --- ,
(b) --- , and
15 (c) a coating liquid containing, as a film component,
a reaction mixture obtained by mixing
an amino group-containing alkoxy silane or its
partial hydrolysate, and an aliphatic unsaturated
bond-containing epoxy compound, said alkoxy silane
20 or its partial hydrolysate and said epoxy compound
having been reacted or not reacted with each other,
or their partial hydrolysates;
an aliphatic unsaturated bond-containing
alkoxy silane or its partial hydrolysate; and
25 a silicate ester or its partial hydrolysate; or
a co-partially hydrolysate of the reaction mixture.

The amino group-containing alkoxy silane to be used in the present invention is not particularly limited to a specific compound, as long as the compound contains both of a structure of an amine having an active hydrogen in the molecule, namely,
5 a primary or secondary amine, and a structure of a hydrolyzable silane. A typical example of the amino group-containing alkoxy silane, which is of practical use and easily available from the market includes 3-aminopropyl-trietoxysilane, and another example thereof includes
10 3-(n-aminoethyl)aminopropyl-trimethoxysilane.

As the above-mentioned alkoxy silane, in the same manner as when used as a silane-coupling agent, an alkoxy silane partially hydrolyzed in advance, namely, a partial hydrolysate of an alkoxy silane in the form of an oligomer obtained by partial
15 dehydration condensation may be used.